

#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

### (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





### (43) Internationales Veröffentlichungsdatum 4. März 2004 (04.03.2004)

## **PCT**

## (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/018070 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: B01J 19/18

B01D 11/04,

- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2003/000246
- (22) Internationales Anmeldedatum:

26. August 2003 (26.08.2003)

(25) Einreichungssprache:

A 1274/2002

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

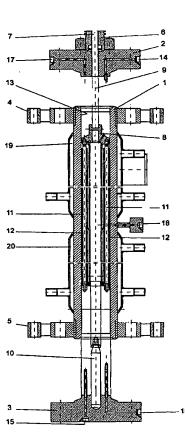
AT

- (30) Angaben zur Priorität: 26. August 2002 (26.08.2002)
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): NATEX PROZESSTECHNOLOGIE GESMBH [AT/AT]; Hauptstrasse 2, A-2630 Ternitz (AT).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEIDLITZ, Helmut [AT/AT]; F. Weiglgasse 16, A-2630 Ternitz (AT). LACK, Eduard [AT/AT]; Merbotogasse 72/7, A-2700 Wiener Neustadt (AT).
- (74) Anwalt: HAFFNER, Thomas, M.; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT (Gebrauchsmuster), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster), CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster), EE, ES, FI (Gebrauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE EXTRACTION OF MATERIALS FROM LIQUIDS OR SOLID DISPERSIONS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM EXTRAHIEREN VON STOFFEN AUS FLÜSSIGKEITEN **ODER FESTSTOFFDISPERSIONEN**



- (57) Abstract: The invention relates to a method for the extraction of contained materials, in particular contaminants, from liquids or solid dispersions, by means of the use of compressed extraction agents, such as for example supercritical or liquid carbon dioxide, whereby the liquid or dispersion is introduced into a pressure-resistant vessel in the form of a thin film and the surface of the thin film treated with the extraction agent, in particular carbon dioxide. The surface of the thin film is continuously regenerated over at least a part of the layer thickness of the thin film as a result of the mechanical treatment of the liquid or dispersion.
- (57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum Extrahieren von Inhaltsstoffen, insbesondere Verunreinigungen, aus Flüssigkeiten oder Feststoffdispersionen unter Verwendung von komprimierten Extraktionsmitteln, wie zum Beispiel überkritischem oder flüssigem Kohlendioxid, wird die Flüssigkeit bzw. Dispersion in einem druckfesten Reaktor als dünner Film aufgetragen und die Oberfläche des dünnen Filmes mit dem Extraktionsmittel, insbesondere Kohlendioxid, beaufschlagt, wobei die Oberfläche des dünnen Filmes durch mechanische Beaufschlagung der Flüssigkeit bzw. Dispersion über zumindest einen Teil der Schichtstärke des dünnen Filmes ständig erneuert wird.





NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (Gebrauchsmuster), SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

20

25

30

35



# <u>Verfahren und Vorrichtung zum Extrahieren von Stoffen aus</u> Flüssigkeiten oder Feststoffdispersionen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Extrahieren von Inhaltsstoffen, insbesondere Verunreinigungen, aus Flüssigkeiten oder Feststoffdispersionen unter Verwendung von komprimierten Extraktionsmitteln, wie zum Beispiel überkritischem oder flüssigem Kohlendioxid, sowie auf eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Die Extraktion mit überkritischen Gasen wird bereits seit mehr als 20 Jahren im industriellen Maßstab eingesetzt. Hauptanwendungen sind hier die diskontinuierliche Verarbeitung von Feststoffen in der Lebensmittelindustrie. Es wurden auch bereits kontinuierliche Verfahren zur Auftrennung von Flüssigkeiten mit überkritischen Gasen vorgeschlagen, wobei der Einsatzbereich unter Verwendung von Hochdruckkolonnen begrenzt ist auf Flüssigkeiten geringer Viskosität, ohne Feststoffanteil sowie keinerlei Neigung zur Schaumbildung oder Ausfällung von Feststoffen unter den angewandten Bedingungen. Bei Einsatz von viskosen Flüssigkeiten können Rührwerke eingesetzt werden, wobei eine möglichst intensive Vermischung von Lösungsmittel und zu extrahierender Flüssigkeit wesentlich ist und Flüssig-Flüssig-Extraktionen in der Regel eine Reihe von Hilfsstoffen erfordern, um die Viskosität der zu extrahierenden Flüssigkeiten entsprechend herabzusetzen. Die Abtrennung von Ölen aus Lecithin ist ein Beispiel für eine besonders aufwendige Extraktion. Um die mit Säulen verbundenen Schwierigkeiten zu vermeiden und sicherzustellen, dass das Extraktionsfluid auch bei höher viskosen Flüssigkeiten entsprechend intensiv mit der zu extrahierenden Flüssigkeit vermischt werden kann, wurden Sprühextraktionsverfahren vorgeschlagen, bei welcher das zu extrahierende Material in Form kleinster Tröpfchen versprüht mit dem überkritischem Fluid als Extraktionsmittel bzw. Lösungsmittel in Kontakt gebracht wurde. Um eine entsprechende Versprühbarkeit sicherzustellen sind aber zur Herabsetzung der Viskosität in der Regel höhere Temperaturen erforderlich, womit ein derartiges Verfahren bei temperaturempfindlichen Stoffen Grenzen findet. Dies gilt auch für Molekulardampfdestillationen, mit welchen Wertstoffe aus hochviskosen Medien abgetrennt werden können. Beim Versprühen neigen die Tröpfchen insbesondere dann, wenn es sich um relativ viskose Flüssigkeiten handelt, rasch zu neuerlichem Agglomerieren und das Lösungsmittel gelangt nur mit den Oberflächen derartiger Tröpfchen in einen hinreichend intensiven Kontakt. Es entsteht daher im Inneren der Tröpfchen rasch ein entsprechender Konzentrationsgradient, wobei bedingt durch die über den Radius nun mehr unterschiedliche chemische Zusammensetzung auch die Viskosität entsprechend variieren kann, sodass aus einem vergleichsweise harten Kern derartiger Tröpfchen keine wirksame Extraktion mehr erfolgt.

15

20

25

30

35

10

5

Die Erfindung zielt nun darauf ab den Einsatzbereich der Fluidextraktion auch auf bisher nur schwer extrahierbare Medien auszudehnen und insbesondere die Verarbeitung von strukturviskosen Medien zu ermöglichen und die Möglichkeit zu schaffen, Rohstoffe mit relativ hohem Feststoffanteil zu verarbeiten. Insbesondere die Extraktion von dispersen Systemen mit hohem Feststoffanteil ist mit Sprühverfahren ohne die Gefahr einer Verstopfung von Düsen kaum möglich. Auch leicht schäumende Produkte sollen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitet werden können und es soll im Verfahren die Möglichkeit bestehen den gegebenenfalls gebildeten Schaum zu zerstören.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren der eingangs genannten Art im wesentlichen darin, dass die Flüssigkeit bzw. Dispersion in einem druckfesten Reaktor als dünner Film aufgetragen wird und die Oberfläche des dünnen Filmes mit dem Extraktionsmittel, insbesondere Kohlendioxid, beaufschlagt wird, wobei die Oberfläche des dünnen Filmes durch mechanische Beaufschlagung der Flüssigkeit bzw. Dispersion über zumindest einen Teil der Schichtstärke des dünnen Filmes ständig erneuert wird. Dadurch, dass die Flüssigkeit bzw. Dispersion in einem druckfesten Reaktor als dünner Film aufgetragen wird, wird

10

15

20

25

die erforderliche Oberfläche für den Angriff des Extraktionsmittels und den optimalen Massentransport in das komprimierte Extraktionsmittel dargeboten, wobei hier naturgemäß so wie bei der Extraktion von versprühten Tröpfchen eine Gefahr der Ausbildung eines Konzentrationsgradienten über die Dicke der Schichtstärke nicht von vornherein ausgeschlossen werden kann. Dadurch, dass aber nun gleichzeitig mit der Beaufschlagung des dünnen Filmes mit dem Extraktionsmittel die Oberfläche des dünnen Filmes durch mechanische Beaufschlagung der Flüssigkeit bzw. Dispersion ständig erneuert wird, gelingt es auf den Film Scherkräfte und Walkkräfte auszuüben, welche im Inneren des Filmes entsprechende Turbulenzen zur Folge haben und in der Folge jeweils immer neue Teilbereiche der Schichtstärke an die Oberfläche fördern. Es wird somit die dünne Schicht des Filmes mechanisch durchgearbeitet, wobei gleichzeitig mit derartigen mechanischen Einrichtungen die jeweils gewünschte Filmschichtstärke eingestellt werden kann. Insgesamt lässt sich somit die Verteilung der extrahierbaren Stoffe im Film durch die mechanische Beaufschlagung jeweils immer wiederum vergleichmäßigen und eine kontinuierliche optimale Vermischung innerhalb des Filmes sicherstellen, wobei gegebenenfalls entstehende Klumpen und Aggregate durch die mechanische Beaufschlagung zerstört werden können. In besonders vorteilhafter Weise erfolgt die Erneuerung der Oberfläche des dünnen Filmes mittels Wischern, Rollen oder Rakelmessern unter gleichzeitiger Einstellung der Schichtstärke, wodurch unmittelbar die gewünschte Walkarbeit und damit die im Inneren des Filmes erwünschte Turbulenz erzeugt wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens weist einen druckfesten Reaktor mit wenigstens einer Aufgabeöffnung für die zu behandelnde Flüssigkeit bzw. Dispersion und das komprimierte Extraktionsmittel sowie entsprechende Austragsöffnungen auf, und ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass die Aufgabeöffnung für die zu behandelnde Flüssigkeit bzw. Dispersion am Innenmantel des Reaktors mündet, und dass ein Rotor im Inneren des Reaktors angeordnet ist,

10

15

20

gesetzt wird.

dessen radiale Arme mit dem Flüssigkeits- bzw. Dispersionsfilm am Innenmantel des Reaktors zusammenwirken. Durch die Verwendung eines Reaktors, in dessen Inneren ein Rotor angeordnet ist, wird die Möglichkeit geschaffen die mechanische Einwirkung auch durch zusätzliches Einwirken von Zentrifugalkräften vorzunehmen, wobei eine entsprechende rasche Rotation zur Aufbringung der gewünschten Zentrifugalkraft erfolgen kann. Bei gleichzeitigem Einwirken derartiger Zentrifugalkräfte im Inneren des Reaktors können auch schäumende Produkte besonders vorteilhaft verarbeitet werden und gegebenenfalls gebildeter Schaum wirkungsvoll zerstört werden. Gleichzeitig bildet der Rotor die Werkzeuge für die mechanische Bearbeitung des dünnen Filmes, welche im einfachsten Fall von Wischern, Rollen, Rakelmessern oder dergleichen gebildet werden können. Mit Vorteil ist die Ausbildung hierbei so getroffen, dass die radialen Arme in Richtung der Rotationsachse verlaufende Stangen, Schaber, Wischer oder Rollen tragen. Derartige Stangen, Schaber, Wischer oder Rollen können naturgemäß auch zur Rotationsachse leicht geneigt verlaufen und dies insbesondere dann, wenn der Reaktor einen im wesentlichen trichterförmig konischen Innenmantel aufweist. Bevorzugt verlaufen die Stangen, Schaber, Wischer und/oder Rollen in im wesentlichen axialer Richtung, wenn ein im wesentlichen zylindrischer Reaktor ein-

25 Für den einfachen Antrieb des Rotors kann die Ausbildung mit Vorteil so getroffen sein, dass die Rotorwelle über eine Magnetkupplung mit einem Antrieb verbunden ist.

Um das der Extraktion zu unterwerfende Medium in einfacher Weise in einen derartigen Reaktor nahe der Innenoberfläche der Reaktorwand aufbringen zu können, ist die Ausbildung mit Vorteil so getroffen, dass die Aufgabeöffnung als radiale und axiale Bohrung in einem mit dem rohrförmigen Reaktor dichtend verbindbaren Deckel ausgebildet ist, wobei ein dichtender Abschluss in einfacher Weise dadurch gewährleistet werden kann, dass der Reaktor als Rohr mit an den Rohrenden anschließenden Flanschen

10

15

20

25

30

35



ausgebildet ist, und dass die druckfest und dichtend anschließbaren Deckel an den Flanschen festlegbar sind.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispieles der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert. In dieser ist mit 1 ein druckfester Reaktor bezeichnet, welcher zylinder- bzw. rohrförmig ausgebildet ist. Der Reaktor 1 kann mittels eines Deckelteiles 2 und eines Bodenteiles 3 druckfest verschlossen werden, wobei die Verbindung über die Flansche 4 und 5 erfolgt. Im Deckelteil 2 ist ein Rührwerk 6 angeordnet, welches eine Magnetkupplung zum rotierenden Antreiben einer Rührwerkswelle 7 aufweist. Die Rührwerkswelle 7 ist ihrerseits mit dem Rotor 8 verbunden, welcher im Inneren des Reaktors 1 um eine Rotationsachse 9 rotierbar gelagert ist. Die entsprechende Führung bzw. Zentrierung des Rotors erfolgt über einen Dorn 10, welcher mit dem Bodenteil 3 fest verbunden ist. Der Rotor 8 trägt mehrere kreisförmig verteilt angeordnete Führungsstangen 11, welche als Führung für drehbar gelagerte Rollen 12 dienen, sodass bei einer Rotation des Rotors 8 um die Drehachse 9 die Rollen 12 entlang des Innenumfanges 13 des Reaktors 1 abrollen können.

Im Deckel 2 ist nun eine Aufgabeöffnung 14 für die zu behandelnde Flüssigkeit bzw. Dispersion vorgesehen. Die Aufgabeöffnung mündet hierbei im Bereich des Innenumfanges 13 des Reaktor 1 in den zylinderförmigen Reaktorraum. Durch Einpressen der zu behandelnden Flüssigkeit bzw. Dispersion über die Aufgabeöffnung 14 wird die Flüssigkeit bzw. Dispersion nun im Inneren des Reaktors 1 in Richtung zur Austragsöffnung 15 gefördert, wobei die zu behandelnde Flüssigkeit bzw. Dispersion im ringförmigen Spalt zwischen Innenumfang 13 des Reaktors 1 und Außenumfang des Rotors nach unten gedrückt wird. In diesem Bereich wird die zu behandelnde Flüssigkeit bzw. Dispersion von den rotierenden Rollen 12 mechanisch beaufschlagt, sodass ein äußerst dünner Flüssigkeitsfilm zwischen den rotierenden Rollen 12 und dem Innenumfang 13 des Reaktors 1 ausgebildet wird. Die Dicke

15

20

25

30

des Flüssigkeitsfilmes wird hierbei durch den voreingestellten Abstand der Rollen 12 zum Innenmantel 13 des Reaktors 1 bestimmt. Die Rollen 12 können eine schraubenlinienförmige Profilierung aufweisen, aber auch konisch, konkav oder konvex ausgeführt sein, wobei die Profilierung beim Abrollen entlang des Flüssigkeitsfilmes gleichzeitig eine Abwärtsbewegung des Flüssigkeitsfilmes in Richtung zur Austragsöffnung 15 begünstigt.

Im Gegenstrom zur zu behandelnden Flüssigkeit bzw. Dispersion wird nun ein Extraktionsmittel, vorzugsweise flüssiges oder überkritisches Kohlendioxid in den Reaktor eingeführt, wobei die entsprechende Aufgabeöffnung im Bodenteil 3 ausgebildet und mit 16 bezeichnet ist. Das Extraktionsmittel steigt im Inneren des Reaktors 1 auf und gelangt in intensiven Kontakt mit dem Flüssigkeitsfilm, wobei die dem Extraktionsmittel ausgesetzte Oberfläche des Flüssigkeitsfilmes durch den von den rotierenden Rollen 12 bewirkten Walk- bzw. Knetvorgang ständig erneuert wird. Das mit dem extrahierten Inhaltsstoff beladene Extraktionsmittel kann in der Folge über die im Deckel 2 vorgesehene Austrittsöffnung 17 abgezogen werden.

Ergänzend ist eine verschließbare Öffnung 18 vorgesehen, über welche während des Betriebes Proben entnommen oder verschiedene Betriebsparameter überprüft werden können. Eine weitere derartige Öffnung kann auch im Bodenteil 3 vorgesehen sein.

Der druckfeste Reaktor 1 ist weiters von Heiz- bzw. Kühlmänteln 19 und 20 umgeben, welche von einer Heiz- bzw. Kühlflüssigkeit und insbesondere Wasser im Gleich- oder Gegenstrom mit der zu behandelnden Flüssigkeit bzw. Dispersion durchströmt werden können.

### Ansprüche:

10

30

- 1. Verfahren zum Extrahieren von Inhaltsstoffen, insbesondere Verunreinigungen, aus Flüssigkeiten oder Feststoffdispersionen 5 unter Verwendung von komprimierten Extraktionsmitteln, wie zum Beispiel überkritischem oder flüssigem Kohlendioxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit bzw. Dispersion in einem druckfesten Reaktor als dünner Film aufgetragen wird und die Oberfläche des dünnen Filmes mit dem Extraktionsmittel, insbesondere Kohlendioxid, beaufschlagt wird, wobei die Oberfläche des dünnen Filmes durch mechanische Beaufschlagung der Flüssigkeit bzw. Dispersion über zumindest einen Teil der Schichtstärke des dünnen Filmes ständig erneuert wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die 15 Erneuerung der Oberfläche des dünnen Filmes mittels Wischern, Rollen oder Rakelmessern unter gleichzeitiger Einstellung der Schichtstärke erfolgt.
- 3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 20 oder 2 mit einem druckfesten Reaktor (1) mit wenigstens einer Aufgabeöffnung (14,16) für die zu behandelnde Flüssigkeit bzw. Dispersion und das komprimierte Extraktionsmittel sowie entsprechenden Austragsöffnungen (15,17), dadurch gekennzeichnet, dass die Aufgabeöffnung (14) für die zu behandelnde Flüssigkeit 25 bzw. Dispersion am Innenmantel (13) des Reaktors (1) mündet, und dass ein Rotor (8) im Inneren des Reaktors (1) angeordnet ist, dessen radiale Arme mit dem Flüssigkeits- oder Dispersionsfilm am Innenmantel (13) des Reaktors (1) zusammenwirken.
  - 4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die radialen Arme in Richtung der Rotationsachse (9) verlaufende Stangen (11), Schaber, Wischer oder Rollen (12) tragen.
- 5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, 35 dass der Reaktor (1) einen im wesentlichen zylindrischen oder trichterförmig konischen Innenmantel (13) aufweist.

- 6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Rotorwelle (7) über eine Magnetkupplung mit einem Antrieb (6) verbunden ist.
  - 7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufgabeöffnung (14) als radiale und axiale Bohrung in einem mit dem rohrförmigen Reaktor (1) dichtend verbindbaren Deckel (2) ausgebildet ist.
- 8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) als Rohr mit an den Rohrenden anschließenden Flanschen (4,5) ausgebildet ist und dass die druckfest und dichtend anschließbaren Deckel (2,3) an den 15 Flanschen (4,5) festlegbar sind.

## INTERATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/A	/00246

				cation No 00246
A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER B01D11/04 B01J19/18			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	lion and IPC		
B. FIELDS	SEARCHED			
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification B01D $B01J$	n symbols)		
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ich documents are incl	uded in the fields sea	arched
	ata base consulted during the International search (name of data bas ta, EPO-Internal, PAJ	e and, where practical	l, search terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages		Relevant to claim No.
X	GB 735 422 A (ATOMIC ENERGY AUTHO 24 August 1955 (1955-08-24) page 2; figures	RITY UK)		3,5-8
X	US 4 668 398 A (SILVIS SALVATORE 26 May 1987 (1987-05-26) column 3, line 56 -column 4, line column 10; claim 1; figures	-		3–8
A	US 2 474 006 A (MAYCOCK RUSSEL L) 21 June 1949 (1949-06-21) the whole document		·	1,3
А	DE 29 22 645 A (KERNFORSCHUNGSZ K 4 December 1980 (1980-12-04) page 10; figures	(ARLSRUHE)		1,3
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	y members are listed	in annex.
"A" docum consi "E" earlier filling "L" docum which citatic "O" docum other "P" docum later	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or a lis cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) sent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means sent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	cited to understal invention  "X" document of particannot be considered involve an invention of particannot be considered involve and the considered in the art.  "&" document member of particannot be considered in the art.	nd not in conflict with and the principle or the cular relevance; the cular develor cannot tive step when the do cular relevance; the cular relevance; the cular develor develor develor develor matchined with one or matchination being obvio	the application but early underlying the claimed invention to considered to cument is taken alone claimed invention ventive step when the one other such docu-us to a person skilled

02/12/2003

Authorized officer

Hilt, D

ng address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016 Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Name and malling address of the ISA

24 November 2003

# INTERMATIONAL SEARCH REPORT

n on patent family members

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 735422	A	24-08-1955	NONE		<del></del>
US 4668398	A	26-05-1987	US	4571299 A	18-02-1986
			AR	240258 A1	30-03-1990
			AU	566517 B2	22-10-1987
•			AU	3078984 A	24-01-1985
			BE	900196 A1	21-01-1985
			BR	8403580 A	25-06-1985
			CA	1248326 A1	10-01-1989
			CH	677616 A5	14-06-1991
			DE	3425846 A1	31-01-1985
			DK	358984 A ,B,	22-01-1985
			EG	16947 A	30-08-1991
			ES	8602108 A1	01-03-1986
			FR	2549386 A1	25-01-1985
			GB	2143744 A ,B	20-02-1985
			GR	82257 A1	13-12-1984
			HK	76790 A	05-10-1990
			ΙE	55392 B1	29-08-1990
			IN	161157 A1	10-10-1987
			IT	1177918 B	26-08-1987
			JP	1776975 C	28-07-1993
			JP	4064722 B	15-10-1992
			JP	60044002 A	08-03-1985
			KR	9201251 B1	08-02-1992
			MX	161671 A	10-12-1990
,			NL	8402310 A	18-02-1985
		•	NZ	208973 A	08-01-1988
			PH	22113 A	01-06-1988
			PT	78959 A ,B	01-08-1984
			SG	60790 G	07-09-1990
			ZA	8405278 A	26-02-1986
			ZM	3784 A1	23-01-1986
			ZW	11384 A1	21-11-1984
US 2474006	Α	21-06-1949	NONE		
DE 2922645	A	04-12-1980	DE	2922645 A1	04-12-1980

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01D11/04 B01J19/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK\ 7\ B01D\ B01J$ 

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH	angesehene	UNTERLA	GEN
-------------------	------------	---------	-----

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 735 422 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 24. August 1955 (1955-08-24) Seite 2; Abbildungen	3,5-8
X	US 4 668 398 A (SILVIS SALVATORE J) 26. Mai 1987 (1987-05-26) Spalte 3, Zeile 56 -Spalte 4, Zeile 34 Spalte 10; Anspruch 1; Abbildungen	3-8
Α	US 2 474 006 A (MAYCOCK RUSSEL L) 21. Juni 1949 (1949-06-21) das ganze Dokument	1,3
А	DE 29 22 645 A (KERNFORSCHUNGSZ KARLSRUHE) 4. Dezember 1980 (1980-12-04) Seite 10; Abbildungen	1,3

<ul> <li>*T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*8' Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie ist</li> </ul>
Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
02/12/2003
Bevollmächtigter Bediensteter
Hilt, D

Siehe Anhang Patentfamilie

entnehmen

## INTERNATIONALER CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die elben Patentfamilie gehören

Internation Aktenzeichen
PCT/A /00246

	echerchenbericht rtes Patentdokum	ent	Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB	735422	A	24-08-1955	KEINE		
US	4668398	Α	26-05-1987	US	4571299 A	18-02-1986
				AR	240258 A1	30-03-1990
				AU	566517 B2	22-10-1987
				AU	3078984 A	24-01-1985
				BE	900196 A1	21-01-1985
				BR	8403580 A	25-06-1985
				CA	1248326 A1	10-01-1989
				CH	677616 A5	14-06-1991
	•			DE	3425846 A1	31-01-1985
				DK	358984 A ,B,	22-01-1985
				EG	16947 A	30-08-1991
				ES	8602108 A1	01-03-1986
				FR	2549386 A1	25-01-1985
				GB GR	2143744 A ,B 82257 A1	20-02-1985 13-12-1984
				HK	76790 A	05-10-1990
				IE	55392 B1	29-08-1990
				IN	161157 A1	10-10-1987
				IT	1177918 B	26-08-1987
				ĴΡ	1776975 C	28-07-1993
				JP	4064722 B	15-10-1992
				JP	60044002 A	08-03-1985
				KR	9201251 B1	08-02-1992
				MX	161671 A	10-12-1990
				NL	8402310 A	18-02-1985
				NZ	208973 A	08-01-1988
				PH	22113 A	01-06-1988
				PT	78959 A ,B	01-08-1984
				SG	60790 G	07-09-1990
				ZA	8405278 A	26-02-1986
				ZM	3784 A1	23-01-1986
				ZW	11384 A1	21-11-1984
บร	2474006	Α	21-06-1949	KEINE		
DE	2922645	A	04-12-1980	DE	2922645 A1	04-12-1980